

微生物絮凝剂与聚合氯化铝复配 处理涂料废水的响应面优化

贺迅^{1,2} 曾光明^{1,2*} 郭俊元³ 晏铭^{1,2} 张辰^{1,2}

(1. 湖南大学环境科学与工程学院,长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学),长沙 410082;
3. 成都信息工程学院资源环境学院,成都 610225)

摘要 采用响应面分析法对聚合氯化铝(PAC)与污泥生产的微生物絮凝剂复配处理涂料废水的过程进行了优化,设定的响应值为COD和色度去除率。实验分别拟合了关于COD去除率和色度去除率的二次模型,根据响应值的分布情况,确定涂料废水的最佳絮凝条件为微生物絮凝剂浓度47 mg/L, PAC浓度39 mg/L, pH为8.2, CaCl₂浓度0.38 g/L, 搅拌速度210 r/min。最佳絮凝条件下,微生物絮凝剂对涂料废水中COD和色度的去除率分别达到77.6%和68.9%。

关键词 微生物絮凝剂 聚合氯化铝 响应面分析

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2014)07-2760-05

Application of response surface methodology to optimization of composite of biofloculant and PAC in coating wastewater treatment

He Xun^{1,2} Zeng Guangming^{1,2} Guo Junyuan³ Yan Ming^{1,2} Zhang Cheng^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China;
3. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

Abstract Response surface methodology was applied to optimize the composite of PAC and biofloculant in the treatment of coating wastewater. COD and color removal rates were settled as the target responses. It was found that the optimal flocculating conditions for coating wastewater treatment were biofloculant content of 47 mg/L, PAC dose of 39 mg/L, CaCl₂ content of 0.38 g/L, pH of 8.2 and agitation speed of 210 r/min. The removal rates of COD and color reached 77.6% and 68.9% respectively under the optimal flocculating conditions.

Key words biofloculant; polyaluminium chloride; response surface methodology

我国涂料工业主要集中于长三角、珠三角和环渤海等环境敏感、减排压力大的区域或流域。涂料工业生产废水主要是设备清洗废水,以及生产、运输、贮存场所物料的跑、冒、滴、漏,其中生产工艺废水较少。涂料生产废水中COD为2000~5000 mg/L,色度200倍以上,油基涂料废水还含有Cr⁶⁺和Pb²⁺等重金属离子及其化合物,废水pH为6~9。目前,对于这类废水的主要处理方法是絮凝—气浮—生物氧化。絮凝法是国内外常用的一种提高水质处理效率的方法,主要用于去除废水中的胶体和悬浮物,包括无机物和有机物,以及一些溶解性的杂质,表观而言,主要是去除浊度、色度和COD等^[1,2]。

本研究提出了微生物絮凝剂与聚合氯化铝(PAC)复配处理涂料废水的技术,将本实验室采用污泥生产的絮凝剂^[3]与PAC复配,运用响应面分析法

对实验进行统计学设计与数据分析,优化絮凝条件,最大限度去除涂料生产废水中的COD和色度。

1 材料与方法

1.1 实验材料

菌种来源及发酵液制备:实验所用菌种为红球菌,保藏于中国典型微生物保藏中心,菌种保藏号为ACCC.10543。微生物絮凝剂的制备包括种子培养和发酵培养。种子培养基:蛋白胨10.0 g/L,酵母粉5.0 g/L,牛肉膏2.0 g/L, NaCl 10.0 g/L, pH=7.0。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51039001)

收稿日期:2014-01-15; 修订日期:2014-04-16

作者简介:贺迅(1979~),男,博士研究生,主要从事废水处理及资源化研究。E-mail: hexun@hnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zgming@hnu.edu.cn

选取少量红球菌至装有 150 mL 种子培养基的摇瓶内,于发酵温度 30℃、摇床转速 120 r/min 的条件下培养得到种子液。将上述种子液以 2% (V/V) 的接种量接种至碱热处理的污泥培养基中,发酵得发酵液。污泥培养基由猪场废水和活性污泥经碱热处理制备,碱热处理是指使用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液将污泥(10 mL)的 pH 调节为 10.0,再与 90 mL 猪场废水完全混合后,在 121℃ 条件下灭菌处理 30 min。实验采用丙酮(含 0.07% 的 β-巯基乙醇)从发酵液中提取絮凝剂,所得的絮凝剂的红外光谱结果显示,微生物絮凝剂中含有羟基、羧基,其中 3 430 cm⁻¹ 的吸收峰是—OH 的吸收峰,1 640 cm⁻¹ 处的吸收峰为—COO⁻ 的反对称伸缩振动所引起,1 400 cm⁻¹ 处的吸收峰是—COO⁻ 的对称伸缩振动所引起^[4-7]。

实验废水和试剂配制: 本研究模拟的是水性工业涂料生产废水与设备、场地清洗用水的混合废水,根据《涂料工艺水污染物排放标准(二次征求意见稿)》,该废水主要成分是颜料、填料、乙醇、助剂,主要污染物指标是 COD 和色度。模拟涂料废水,是由亚甲基蓝、乙醇、葡萄糖、重质碳酸钙、表面活性剂和硅质助剂配制成的水溶液,使其 COD 为 2 000 mg/L,色度为 200 倍,SS 浓度为 40 mg/L, pH 为 8.0。PAC 有效成分 Al₂O₃ ≥ 28%, 105℃ 3 h 后配制成浓度为 10 g/L 的 PAC 溶液。

1.2 实验方法

微生物絮凝剂和 PAC 单独絮凝实验: 实验操作参照水的混凝、絮凝杯罐实验方法^[8]。对于微生物絮凝剂的絮凝实验,分别准确称取一定量的微生物絮凝剂添加至 1.0 L 涂料废水中,添加 CaCl₂ 助凝剂,常温条件下 200 r/min 搅拌 30 min,静置 90 min 后取上清液,检测废水 COD 和色度,确定最佳投加量。对于 PAC 絮凝实验,采用与微生物絮凝剂絮凝相同的方法(不添加 CaCl₂)。

微生物絮凝剂与 PAC 复配的响应面优化: 根据微生物絮凝剂及 PAC 单独絮凝实验的条件和结果,设计 5 因素、2 响应值的中心组合实验,通过 3 次平行实验的平均值建立二次回归模型。采用中心复合设计的二阶模型对变量的响应行为进行表征^[9-11], 5 个变量为微生物絮凝剂(x_1), PAC(x_2), pH(x_3), CaCl₂(x_4) 和搅拌强度(x_5)。响应值(y) 为 COD 去除率和色度去除率。中心复合设计的二阶模型为:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i < j}^m \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

式中: x_i 与 x_j 为相互独立的影响因子; β_0 是偏移项; β_i 表示 x_i 的线性效应; β_{ii} 表示 x_i 的二次效应; β_{ij} 表示 X_i 与 X_j 之间的交互作用效应。应用 Design-expert7.1.3 软件设计实验,如表 1 所示。

表 1 涂料废水处理的中心复合设计
Table 1 Central composite design (CCD) for optimization of coating wastewater treatment

因素实际值	编 码	因素编码水平		
		-1	0	1
微生物絮凝剂 (mg/L)	x_1	20	40	60
PAC (mg/L)	x_2	20	35	50
pH	x_3	5.0	8.5	12
CaCl ₂ (g/L)	x_4	0.1	0.3	0.5
搅拌速度 (r/min)	x_5	100	200	300

2 结果与分析

2.1 微生物絮凝剂与 PAC 最佳絮凝条件

微生物絮凝剂作为絮凝体系的主体,其投加量的多少直接影响最终的絮凝效果。如 Gong W. Z. 等^[12] 发现对沙雷氏菌而言,在最佳发酵液投加量 4.0 mL/L 时,絮凝率高达 90%。

实验研究中,微生物絮凝剂对 COD 和色度的去除效果如图 1(a) 所示,当投加量从 20 mg/L 逐渐增加至 50 mg/L 时,COD 和色度去除率随之快速增加到 65.5% 和 59.6%。然而,随着微生物絮凝剂的继续投加(高于 60 mg/L),废水中 COD 和色度的去除率增加缓慢并趋于稳定,这与微生物絮凝剂用于印染废水处理的结论相近^[13]。投加量过低时,不能形成有效的絮体,或者形成的絮体粒径太小,无法通过克服浮力作用而发生沉降,过少的絮凝剂对胶体颗粒的网捕卷扫作用和吸附架桥作用未能充分发挥,从而导致去除率低^[14]。投加量过高时,去除率同样会下降,这是因为,只有围绕在絮凝剂周围的胶体颗粒(污染物颗粒)被快速絮凝沉降,而大部分胶体颗粒往往很容易被过量的絮凝剂高分子覆盖,破坏了沉淀胶体的稳定,导致污染物去除率下降^[15]。因此,响应面优化实验中,中心复合设计的微生物絮凝剂最大投加量为 60 mg/L。

为了提高微生物絮凝剂对 COD 和色度的絮凝效果,往往在絮凝过程中添加一些助凝剂,如 Ca²⁺^[16]。上述絮凝实验中,在添加 0.5 g/L CaCl₂ 助凝剂的前提下,60 mg/L 的微生物絮凝剂对废水

中 COD 和色度的去除率可以分别达到 65.5% 和 59.6%。但是,如果单独将 60 mg 微生物絮凝剂添加到 1.0 L 废水中,按照相同的实验方法完成絮凝后,COD 和色度的去除率分别只有 38.4% 和 29.8%,而 CaCl_2 助凝剂本身的沉降性能并不高(7.6%)。由此可见,絮凝效果是絮凝剂、助凝剂和胶体颗粒三者之间按照一定机理相互作用的结果。然而,继续投加 CaCl_2 ,却导致絮凝效果变差,这是由于大量 Ca^{2+} 占据了微生物絮凝剂的功能基团(如 $-\text{OH}$, $-\text{COO}^-$ 等),从而抑制了絮凝作用^[17]。因此,响应面优化实验中,中心复合设计的 CaCl_2 最大投加量为 0.5 g/L。

如图 1(b) 所示,随 PAC 投加量的增加,COD 去除率迅速增加。PAC 的最佳投加量为 50 mg/L,当 PAC 投加量超过其最佳投加量值时,COD 去除率有所下降,一方面是由于絮凝剂过量造成胶体颗粒再稳,另一方面随着絮凝剂的增加其自身组分也影响了 COD 的去除。单独使用 PAC 对色度的去除效果较低(30.6%)。因此,响应面优化实验中,中心复合设计的 PAC 最大投加量为 50 mg/L。

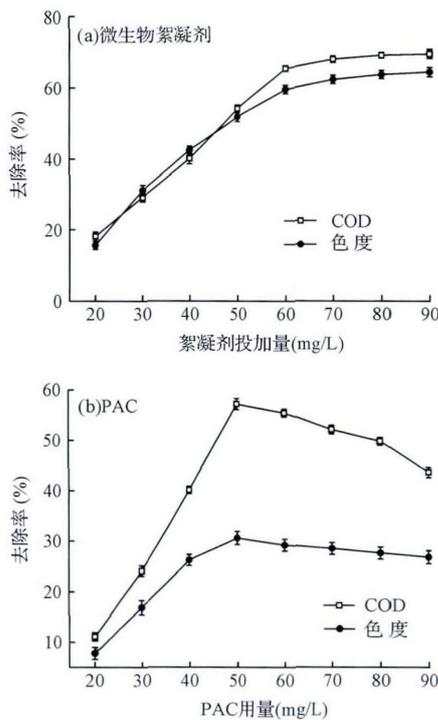


图1 微生物絮凝剂和 PAC 对涂料废水中污染物的去除效果

Fig. 1 Effects of bioflocculant dose and PAC dose on removal rates of COD and color in coating wastewater treatment

2.2 响应值为 COD 去除率的响应面优化

以 COD 去除率为响应值建立的二次回归模型如式(2)所示。对拟合的二次模型进行方差分析,结果显示: $P = 0.0473 < 0.05$, 决定系数 R^2 为 0.7931, 表明模型显著, 相关系数 R 为 0.8906 证明了独立变量之间的相关性较好, 响应值 y_1 的二次回归模型拟合较好。

$$y_1 = 35.24 - 2.18x_1 - 1.64x_2 - 9.65x_3 - R1.63x_4 + 5.63x_5 + 3.28x_1x_2 + 0.64x_1x_3 + 0.38x_1x_4 + 0.17x_1x_5 - R10.53x_2x_3 + 5.27x_2x_4 + 3.12x_2x_5 - R11.33x_3x_4 + 2.58x_3x_5 + 1.46x_4x_5 + 2.76x_1^2 + 0.32x_2^2 - 2.21x_3^2 + 3.14x_4^2 + 9.54x_5^2 \quad (2)$$

将以编码值为变量的 COD 去除率二次模型系数进行显著性检验 ($P < 0.05$ 为显著), 结果显示, pH 是一次项中唯一显著因素, 实验过程中也体现出了 pH 的调整对于絮凝现象的发生具有决定性作用。在二次项中搅拌速度是显著因素, 絮凝过程中, 为达到絮凝剂与废水中有机污染物快速均匀混合, 往往需要较大的搅拌速度, 但是搅拌速度过大时, 废水中的絮体有可能会被击碎, 直接影响污染物的絮凝和去除。

在交互项中, 微生物絮凝剂与 CaCl_2 , 微生物絮凝剂与 PAC 具有显著性。图 2(a) 反映了 pH 为 8.5, PAC 为 35 mg/L, 搅拌速度为 200 r/min, 微生物絮凝剂与 CaCl_2 交互作用对 COD 去除率的影响, COD 去除率随微生物絮凝剂的增加呈整体上升趋势, 而在高 CaCl_2 投加量下 COD 去除率较低, 可能由于 Ca^{2+} 浓度偏高, 大量吸附于带负电的微生物絮凝剂分子的功能基团上, 影响了胶体颗粒与微生物絮凝剂的结合, 从而降低了污染物的絮凝沉降和去除。图 2(b) 曲面底部等高线的密集程度可以看出, 随着 2 种絮凝剂投加量的增加, COD 去除率呈整体上升趋势。

2.3 响应值为色度去除率的响应面优化

以色度去除率为响应值建立的二次回归模型如式(3)所示。对拟合的二次模型进行方差分析, 结果显示 $P = 0.0589 < 0.05$, 决定系数 R^2 为 0.8267, 表明模型显著, 相关系数 R 为 0.9092 证明了独立变量之间的相关性较好, 响应变量 y_2 的二次回归模型拟合较好。

$$y_2 = 42.36 - 3.24x_1 + 1.13x_2 - 3.02x_3 + 0.36x_4 + 1.94x_5 + 0.85x_1x_2 + 10.23x_1x_3 + 2.18x_1x_4$$

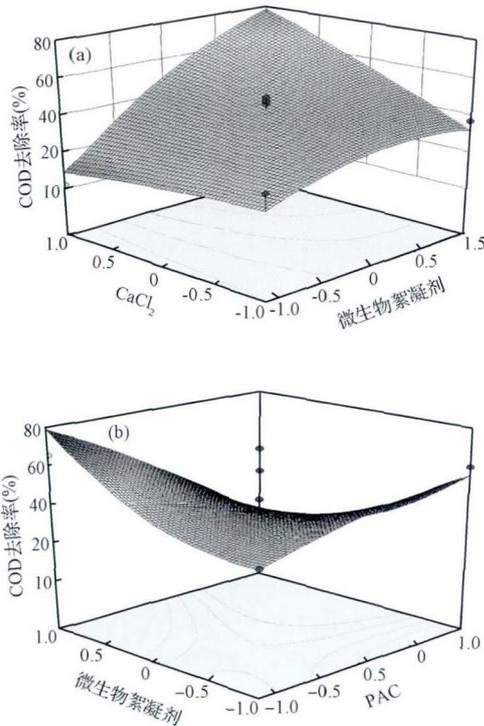


图 2 微生物絮凝剂与 CaCl₂ (a) 微生物絮凝剂与 PAC (b) 对 COD 去除率的交互影响

Fig.2 Effects of biofloculant and CaCl₂ doses (a) , biofloculant and PAC doses (b) on removal rate of COD

$$\begin{aligned}
 & - 10.36x_1x_5 - 2.11x_2x_3 + 6.43x_2x_4 + 3.82x_2x_5 \\
 & - 4.35x_3x_4 - 6.18x_3x_5 + 1.29x_4x_5 - 8.32x_1^2 \\
 & + 1.68x_2^2 - 0.97x_3^2 + 6.11x_4^2 - 3.24x_5^2 \quad (3)
 \end{aligned}$$

将以编码值为变量的色度去除率二次模型系数进行显著性检验 ($P < 0.05$ 为显著), 结果显示, pH 是一次项中的显著因素, 微生物絮凝剂是二次项中的显著因素, 表明微生物絮凝剂与 pH 对于絮凝作用的实现具有决定作用。在交互项中微生物絮凝剂与 pH 具有显著性。

图 3 为微生物絮凝剂与 pH 交互作用对色度去除率的影响, 图像反映出絮凝作用的实现对于弱碱性环境的依赖, 曲面预测当 pH 在 8.0 ~ 9.0 范围时, 可以取得最好的絮凝效果。同时, 由于微生物絮凝剂带负电 (Zeta 电位为 -7.7 mV), 碱性环境有利于其分子链的充分展开, 进而为胶体颗粒提供更多的吸附位点, 有利于吸附架桥作用的发生。

2.4 最佳絮凝条件的确定

设定 COD 和色度去除率目标值 100%, 确定涂料废水的最佳絮凝条件为微生物絮凝剂浓度 47 mg/L, PAC 浓度 39 mg/L, pH 为 8.2, CaCl₂ 浓度

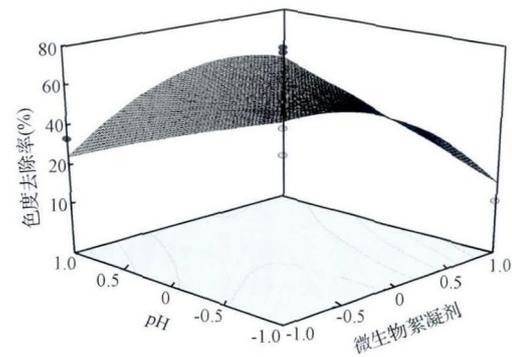


图 3 微生物絮凝剂与 pH 对 COD 去除率的交互影响

Fig.3 Surface graph of effects of biofloculant and pH on removal rate of COD

0.38 g/L, 搅拌速度 210 r/min。最佳絮凝条件下, 微生物絮凝剂对涂料废水中 COD 和色度的去除率分别达到 77.6% 和 68.9%。

3 结 论

(1) 对于 COD 去除率具有显著性影响的一次项为 pH; 二次项为搅拌速度; 微生物絮凝剂与 CaCl₂, 微生物絮凝剂与 PAC 是具有显著性影响的交互项。对于色度去除率具有显著性影响的一次项为 pH; 二次项为微生物絮凝剂; 微生物絮凝剂与 pH 是具有显著性影响的交互项。

(2) 实验过程中体现出了微生物絮凝剂与 pH 对于絮凝作用的实现具有决定作用; Ca²⁺ 可以通过架桥作用促进有机污染物的絮凝沉降和去除, 而过量的 Ca²⁺ 吸附于带负电的微生物絮凝剂分子的功能基团上, 降低了胶体颗粒与微生物絮凝剂的结合。

(3) 确定涂料废水的最佳絮凝条件为微生物絮凝剂浓度 47 mg/L, PAC 浓度 39 mg/L, pH 为 8.2, CaCl₂ 浓度 0.38 g/L, 搅拌速度 210 r/min。最佳絮凝条件下, 微生物絮凝剂对涂料废水中 COD 和色度的去除率分别达到 77.6% 和 68.9%。

参 考 文 献

[1] Lu W. Y., Zhang T., Zhang D. Y., et al. A novel biofloculant produced by *Enterobacter aerogenes* and its use in defecating the torna suspension. *Biochemical Engineering Journal* **2005** 27(1): 1-7

[2] 郑怀礼. 生物絮凝剂与絮凝技术. 北京: 化学工业出版社 **2004**

[3] 郭俊元, 杨春平, 邱国良. 生物絮凝剂与改性沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的响应面优化. *中国环境科学*,

- 2012, 32(11): 1999-2005
- Guo J. Y., Yang C. P., Qiu G. L. Application of response surface methodology to composite of bioflocculant and modified zeolite in digested swine wastewater treatment. *China Environmental Science* **2012**, 32(11): 1999-2005 (in Chinese)
- [4] Ahmad H., Rajab A., Azni I., et al. Production and characterization of a bioflocculant produced by *Aspergillus flavus*. *Bioresource Technology* **2013**, 127: 489-493
- [5] Lian B., Chen Y., Zhao J., et al. Microbial flocculation by *Bacillus mucilaginosus*: Applications and mechanisms. *Bioresource Technology* **2008**, 99(11): 4825-4831
- [6] Guo J. Y., Yang C. P., Peng L. Y. Preparation and characteristics of bacterial polymer using pre-treated sludge from swine wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, **2014**, 152: 490-498
- [7] Zheng Y., Ye Z. L., Fang X. L., et al. Production and characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus* sp. F19. *Bioresource Technology* **2008**, 99(16): 7686-7691
- [8] GB/T16881-1997 水的混凝、絮凝杯罐试验方法
- [9] Guo J. Y., Yang C. P., Zeng G. M. Treatment of swine wastewater using chemically modified zeolite and bioflocculant from activated sludge. *Bioresource Technology* **2013**, 143: 289-297
- [10] Nasser M. S., James A. E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions. *Colloids and Surfaces A* **2007**, 301(1-3): 311-322
- [11] Huang J., Yang Z. H., Zeng G. M., et al. Influence of composite flocculant of PAC and MBFGA1 on residual aluminum species distribution. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 191: 269-277
- [12] Gong W. X., Wang S. G., Sun X. F., et al. Bioflocculant production by culture of *Serratia ficaria* and its application in wastewater treatment. *Bioresource Technology* **2008**, 99(11): 4668-4674
- [13] Liu W. J., Yuan H. L., Yang J. S., et al. Characterization of bioflocculant from biologically aerated filter backwashed sludge and its application in dyeing wastewater treatment. *Bioresource Technology* **2009**, 100(9): 2629-2632
- [14] Zhang Z. Q., Lin B., Xia S. Q., et al. Production and application of a novel bioflocculant by multiple-microorganism consortia using brewery wastewater as carbon source. *Journal of Environmental Sciences* **2007**, 19(6): 667-673
- [15] Joung H. Y., Sung J. K., Se H. A., et al. Characterization of a novel bioflocculant p-KG03 from a marine dinoflagellate *Gyrodinium impudicum* KG03. *Bioresource Technology* **2007**, 98(2): 361-367
- [16] Adav S. S., Lee D. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154(1-3): 1120-1126
- [17] Li Z., Zhong S., Lei H. Y., et al. Production of a novel bioflocculant by *Bacillus licheniformis* X14 and its application to low temperature drinking water treatment. *Bioresource Technology* **2009**, 100(14): 3650-3656